

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-079376

(43)Date of publication of application : 27.03.2001

(51)Int.Cl.

B01F 1/00
H01L 21/304

(21)Application number : 11-257851

(71)Applicant : KURITA WATER IND LTD

(22)Date of filing : 10.09.1999

(72)Inventor : MORITA HIROSHI

(54) PREPARATION OF GAS-DISSOLVED WATER**(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a preparation method of gas-dissolved water by which gas-dissolved water of a desired concentration is efficiently prepared in a short time and which is used for wet washing for electronic material such as a semi-conductor silicon substrate, a liquid crystal glass substrate.

SOLUTION: This method is for obtaining a desired concentration of gas-dissolved water at a prescribed temperature and under prescribed pressure, and water for dissolving gas is adjusted to a lower temperature than the prescribed temperature or to higher pressure than the prescribed pressure and the temperature-adjusted or the pressure-adjusted water is fed with a volume of gas equivalent to the desired concentration and the gas is dissolved, then the obtained gas-dissolved water is heated to a prescribed temperature or is reduced to prescribed pressure.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-79376
(P2001-79376A)

(43) 公開日 平成13年3月27日 (2001.3.27)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト (参考)
B 0 1 F 1/00		B 0 1 F 1/00	A 4 G 0 3 5
H 0 1 L 21/304	6 4 7	H 0 1 L 21/304	6 4 7 Z

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平11-257851

(22) 出願日 平成11年9月10日 (1999.9.10)

(71) 出願人 000001063

栗田工業株式会社

東京都新宿区西新宿3丁目4番7号

(72) 発明者 森田 博志

東京都新宿区西新宿三丁目4番7号 栗田
工業株式会社内

(74) 代理人 100075351

弁理士 内山 充

Fターム (参考) 4G035 AA01 AB54 AE15 AE19

(54) 【発明の名称】 ガス溶解水の調製方法

(57) 【要約】

【課題】 半導体用シリコン基板、液晶用ガラス基板などの電子材料などのウェット洗浄に用いられる所望濃度のガス溶解水を、短時間で効率的に調製することができるガス溶解水の調製方法を提供する。

【解決手段】 所定温度、所定圧力における所望濃度のガス溶解水を得る方法であって、ガスを溶解させる水を、該所定温度より低い温度に温度調整し、又は、該所定圧力より高い圧力に圧力調整し、温度調整又は圧力調整した水に、該所望濃度に相当する量のガスを供給して溶解したのち、得られたガス溶解水を所定温度まで加温し、又は、所定圧力まで減圧することを特徴とするガス溶解水の調製方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 所定温度、所定圧力における所望濃度のガス溶解水を得る方法であって、ガスを溶解させる水を、該所定温度より低い温度に温度調整し、又は、該所定圧力より高い圧力に圧力調整し、温度調整又は圧力調整した水に、該所望濃度に相当する量のガスを供給して溶解したのち、得られたガス溶解水を所定温度まで加温し、又は、所定圧力まで減圧することを特徴とするガス溶解水の調製方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ガス溶解水の調製方法に関する。さらに詳しくは、本発明は、半導体用シリコン基板、液晶用ガラス基板などの電子材料などのウェット洗浄に用いられる所望濃度のガス溶解水を、短時間で効率的に調製することができるガス溶解水の調製方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 半導体用シリコン基板、液晶用ガラス基板、フォトリソ用石英基板などの電子材料の表面から、微粒子、有機物、金属などを除去することは、製品の品質、歩留まりを確保する上で極めて重要である。この目的のために、いわゆる RCA 洗浄法と呼ばれる過酸化水素をベースとする濃厚薬液による高温でのウェット洗浄が行われ、アンモニアと過酸化水素水の混合溶液

(APM) や塩酸と過酸化水素水の混合溶液 (HPM) などが用いられていた。これらの洗浄法を採用した場合の多大な薬液コスト、リンス用の超純水コスト、廃液処理コスト、薬品蒸気を排気し新たに清浄空気を調製する空調コストなどを低減し、さらに水の大量使用、薬物の大量廃棄、排ガスの放出などの環境への負荷を低減するために、近年ウェット洗浄工程の見直しが進められている。本発明者らは、先に特定のガスを超純水に溶解し、必要に応じて微量の薬品を添加して調製する、薬品の使用量が極めて少なく、しかも優れた洗浄効果を発揮する機能性洗浄水を開発した。この機能性洗浄水は、省資源性と環境保全性が高く評価され、高濃度薬液に代わって使用されるようになった。機能性洗浄水に用いられるガスとしては、水素ガス、酸素ガス、オゾンガス、希ガス、炭酸ガスなどがある。これらのガスを溶解した機能性洗浄水は、純水に近い性質を維持しつつ、従来から使用されていた高濃度の薬液洗浄に匹敵する洗浄効果を発揮する。特に、アンモニアを極微量添加した水素ガス溶解水、酸素ガス溶解水、アルゴンなどの希ガス溶解水は、超音波を併用した洗浄工程で使用すると、極めて高い微粒子除去効果を発揮する。ガス溶解水の製造にあたっては、精度のよいガス流量コントローラーなどを採用することによって、再現性よく、比較的高濃度の特定ガスを溶解した水が得られる。しかし、特定ガスを溶解した機能性洗浄水の使用が広がるにつれて、より短時間で

効率的に特定のガスの溶解を行うことができるガス溶解水の調製方法が求められるようになった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、半導体用シリコン基板、液晶用ガラス基板などの電子材料などのウェット洗浄に用いられる所望濃度のガス溶解水を、短時間で効率的に調製することができるガス溶解水の調製方法を提供することを目的としてなされたものである。

【0004】

- 10 【課題を解決するための手段】 本発明者は、上記の課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、ガスを溶解させる水を低い温度又は高い圧力に調整して所望濃度のガスを溶解したのち、得られたガス溶解水を所定温度又は所定圧力に戻すことにより、短時間で効率的にガスを溶解し得ることを見だし、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、(1) 所定温度、所定圧力における所望濃度のガス溶解水を得る方法であって、ガスを溶解させる水を、該所定温度より低い温度に温度調整し、又は、該所定圧力より高い圧力に圧力調整し、温度調整又は圧力調整した水に、該所望濃度に相当する量のガスを供給して溶解したのち、得られたガス溶解水を所定温度まで加温し、又は、所定圧力まで減圧することを特徴とするガス溶解水の調製方法、を提供するものである。さらに、本発明の好ましい態様として、
- 20 (2) 超純水を常温以下に冷却したのち、ガスを溶解させ、次いでガス溶解水の温度を常温まで上昇する第(1)項記載のガス溶解水の調製方法、(3) 溶解させるガスが、水素ガス、酸素ガス、オゾンガス、ネオンガス、アルゴンガス、クリプトンガス又はキセノンガスである第
- 30 (2)項記載のガス溶解水の調製方法、(4) 超純水が保有される密閉環境を、常圧を超える加圧条件下に保ちつつ、ガスを溶解させ、次いでガス溶解水の環境を常圧に戻す第(1)項記載のガス溶解水の調製方法、及び、

(5) 溶解させるガスが、水素ガス、酸素ガス、オゾンガス、ヘリウムガス、ネオンガス、アルゴンガス、クリプトンガス又はキセノンガスである第(4)項記載のガス溶解水の調製方法、を挙げることができる。

【0005】

- 40 【発明の実施の形態】 本発明のガス溶解水の調製方法は、所定温度、所定圧力における所望濃度のガス溶解水を得る方法であって、ガスを溶解させる水を、該所定温度より低い温度に温度調整し、又は、該所定圧力より高い圧力に圧力調整し、温度調整又は圧力調整した水に、該所望濃度に相当する量のガスを供給して溶解したのち、得られたガス溶解水を所定温度まで加温し、又は、所定圧力まで減圧するガス溶解水の調製方法である。本発明方法は、半導体用シリコン基板、液晶用ガラス基板、フォトリソ用石英基板などの電子材料の表面を洗浄して、表面に付着した微粒子、有機物、金属などを除去するために用いられる、水素ガス、酸素ガス、オゾン
- 50

ガス、希ガスなどを溶解したガス溶解超純水の調製に好適に用いることができる。多くのガスは、温度が低いほど飽和溶解度が大きく、圧力が高いほど飽和溶解度が大きく、また、水中へのガスの溶解速度も、温度が低く、圧力が高いほど大きい。したがって、ガスを溶解させる水を、所定温度より低い温度に温度調整し、又は、所定圧力より高い圧力に圧力調整したのち、ガスを溶解させることにより、ガスの溶解速度を高め、効率的にガス溶解水を調製することができる。ガス溶解水の溶存ガス濃度は、ガス溶解装置への通水量とガス供給量によって制御することができる。ガス供給量の制御方式に特に制限はなく、例えば、ガス流量計と調整弁の組み合わせ、マスフローコントローラーなどを挙げることができる。本発明方法により調製するガス溶解水の溶存ガス濃度は、所定温度、所定圧力における飽和溶解度以下であることが好ましい。本発明方法においては、ガスを溶解させる水の温度のみを調整することができ、圧力のみを調整することもでき、あるいは、温度と圧力を同時に調整することもできる。

【0006】本発明方法においては、ガスを溶解させる水をあらかじめ脱気して溶存ガスの飽和度を低下させ、ガス溶解キャパシティーに空きをつくったのち、ガスを溶解させることが好ましい。本発明において、ガスの飽和度とは、水中に溶解しているガスの量を、温度 25℃、圧力 0.1MPa におけるガスの溶解量で除した値である。例えば、水が温度 25℃、圧力 0.1MPa で窒素ガスと接して平衡状態にあるとき、水への窒素ガスの溶解量は 17.6mg/リットルであるので、水中に溶解しているガスが窒素ガスのみであって、その溶解量が 17.6mg/リットルである水の飽和度は 1.0 倍であり、水中に溶解しているガスが窒素ガスのみであって、その溶解量が 8.8mg/リットルである水の飽和度は 0.5 倍である。また、温度 25℃、圧力 0.1MPa で空気と接して平衡状態にある水は、窒素ガス 13.7mg/リットル及び酸素ガス 8.1mg/リットルを溶解して飽和度 1.0 倍の状態となっているので、脱気によりガスの溶解量を窒素ガス 2.7mg/リットル、酸素ガス 1.6mg/リットルとした水の飽和度は 0.2 倍である。飽和度 0.5 倍の水は、ガス溶解キャパシティーに飽和度 0.5 倍に相当する空きがあるので、飽和度 0.5 倍に相当する量の他のガスを容易かつ迅速に溶解することができる。また、飽和度 0.2 倍の水は、ガス溶解キャパシティーに飽和度 0.8 倍に相当する空きがあるので、飽和度 0.8 倍に相当する量の他のガスを容易かつ迅速に溶解することができる。本発明方法によりガス溶解水を調製するに際して、水の脱気処理方法に特に制限はなく、例えば、真空脱気、減圧膜脱気などによることができる。また、水に、ガスを溶解させる方法に特に制限はなく、例えば、バブリングや、水を透過させずにガスのみを容易に透過させる気体透過膜モジュールを用いる溶解などによるこ

とができる。

【0007】電子材料などの洗浄水として用いられるガス溶解超純水は、常温で用いられる場合が多いので、超純水を常温以下に冷却したのちガスを溶解させ、次いでガス溶解水の温度を常温まで上げることにより、所望濃度のガス溶解水を得ることができる。水を冷却してガスを溶解したのち加温する方法は、常温より水温が低いほど飽和溶解度が高くなる水素ガス、酸素ガス、オゾンガス、ネオンガス、アルゴンガス、クリプトンガス、キセノンガスなどに適用することができる。ガスを溶解させる水の温度が、ガス溶解水の使用温度より低い場合には、ガスを溶解させる水の冷却工程を省略することができる。電子材料などの洗浄水として用いられるガス溶解超純水は、常圧で用いられる場合が多いので、超純水が保有される密閉環境を常圧以上の加圧状態にしたのちガスを溶解させ、次いでガス溶解水の環境を常圧に戻すことにより、所望濃度のガス溶解水を得ることができる。水が保有される密閉環境を加圧条件下に保ちつつガスを溶解させたのち、ガス溶解水の環境を常圧に戻す方法は、水素ガス、酸素ガス、オゾンガス、ヘリウムガス、ネオンガス、アルゴンガス、クリプトンガス、キセノンガスなど、ほとんどすべてのガスに適用することができる。本発明方法を超純水に適用し、得られたガス溶解超純水を電子材料などの洗浄水として用いる場合、原水として使用する超純水は、温度 25℃における電気抵抗率が 18MΩ・cm 以上であり、有機体炭素が 10μg/リットル以下であり、金属分の含有量が 20ng/リットル以下であり、微粒子が 10,000 個/リットル以下であることが好ましい。本発明方法によりガス溶解超純水を調製して電子材料などの洗浄に用いる場合、温度調整又は圧力調整に伴う水質の悪化は避けなければならないので、温度調整又は圧力調整を行う機器の接液部材は、フッ素樹脂などの水質悪化を招くおそれのない部材とすることが好ましい。例えば、フッ素樹脂製のチューブを複数本束ねて容器に入れ、チューブの内側又は外側にガスを溶解する水を流し、チューブ壁面を介して逆の側に冷却媒体又は加温媒体を通水あるいは保持する構造を有する熱交換器などを用いることができる。冷却及び加温の媒体としては、水などの液体のほかには気体も適用することができるが、温度調整効果の面からは熱容量の大きい液体を用いることが好ましい。本発明方法によれば、水へのガス溶解速度を高め、効率よく短時間で所望濃度のガス溶解水を調製することができるので、小型のガス溶解装置を用い、高いガス溶解効率で、経済的にガス溶解水を製造することができる。

【0008】

【実施例】以下に、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によりなんら限定されるものではない。

50 実施例 1

直径2.5インチの気体透過膜モジュール〔セルガード製、保有水量400ml〕を用いて、水素ガス溶解水を調製した。なお、気体溶解膜モジュールの気相系には圧力調整弁をつけ、一定量の水素ガスを供給して水素ガス圧力が上昇する場合は、水素ガスが圧力調整弁を通じて放出され、一定の圧力に保持される機構とした。脱気済みの超純水をテフロン製熱交換器を通して温度15℃に冷却したのち、気体溶解膜モジュールの液相側に、圧力0.1MPa、流量2.0リットル/分で通水した。気体溶解膜モジュール内の超純水の滞留時間は、12.0秒である。気体溶解膜モジュールの気相側には、水素ガスを、圧力0.1MPa、供給量27Nml/分で供給した。気体溶解膜モジュールより流出する水素ガス溶解水の溶存水素ガス濃度は1.2mg/リットルであり、水素ガスの溶解効率は100%であった。次いで、温度15℃に調製した脱気済みの超純水の流量を3.5リットル/分、水素ガスの供給量を47Nml/分に増加して水素ガス溶解水の調製を行った。気体溶解膜モジュール内の超純水の滞留時間は、6.9秒である。気体溶解膜モジュールより流出する水素ガス溶解水の溶存水素ガス濃度は1.2mg/リットルであり、水素ガスの溶解効率は100%であった。さらに、温度15℃に調製した脱気済みの超純水の流量を5.0リットル/分、水素ガスの供給量を68Nml/分に増加して水素ガス溶解水の調製を行った。気体溶解膜モジュール内の超純水の滞留時間は、4.8秒である。気体溶解膜モジュールより流出する水素ガス溶解水の溶存水素ガス濃度は1.1mg/リットルであり、水素ガスの溶解効率は91%であった。

実施例2

脱気済みの超純水を温度25℃のまま用い、通水圧と水素ガス供給圧をともに高めた以外は、実施例1と同様にして水素ガス溶解水を調製した。脱気済みの超純水を気体溶解膜モジュールの液相側に、圧力0.2MPa、流量2.0リットル/分で通水し、気相側には、水素ガスを、圧力0.2MPa、供給量27Nml/分で供給した。気体溶解膜モジュールより流出する水素ガス溶解水の溶存*

第1表

通水量 (リットル/分)	滞留時間 (秒)	水素ガス供給量 (Nml/分)	溶存水素ガス濃度 (mg/リットル)			水素ガス溶解効率 (%)		
			実施例1	実施例2	比較例1	実施例1	実施例2	比較例1
2.0	12.0	27	1.2	1.2	1.2	100	100	100
3.5	6.9	47	1.2	1.2	1.0	100	100	83
5.0	4.8	68	1.1	1.1	0.7	91	91	58

【0010】第1表に見られるように、気体透過膜モジュールへの超純水の通水量を2.0リットル/分、水素ガス供給量を27Nml/分とした場合は、実施例、比較例ともに、超純水に供給された水素ガスが完全に溶解して、溶存水素ガス濃度1.2mg/リットルの水素ガス溶解水が得られている。しかし、通水量を3.5リットル

*水素ガス濃度は1.2mg/リットルであり、水素ガスの溶解効率は100%であった。次いで、脱気済みの超純水の流量を3.5リットル/分、水素ガスの供給量を47Nml/分に増加して水素ガス溶解水の調製を行った。気体溶解膜モジュールより流出する水素ガス溶解水の溶存水素ガス濃度は1.2mg/リットルであり、水素ガスの溶解効率は100%であった。さらに、脱気済みの超純水の流量を5.0リットル/分、水素ガスの供給量を68Nml/分に増加して水素ガス溶解水の調製を行った。気体溶解膜モジュールより流出する水素ガス溶解水の溶存水素ガス濃度は1.1mg/リットルであり、水素ガスの溶解効率は91%であった。

比較例1

脱気済みの超純水を温度25℃のまま用い、通水圧と水素ガス供給圧をともに常圧とし、実施例1と同様にして水素ガス溶解水を調製した。脱気済みの超純水を気体溶解膜モジュールの液相側に、圧力0.1MPa、流量2.0リットル/分で通水し、気相側には、水素ガスを、圧力0.1MPa、供給量27Nml/分で供給した。気体溶解膜モジュールより流出する水素ガス溶解水の溶存水素ガス濃度は1.2mg/リットルであり、水素ガスの溶解効率は100%であった。次いで、脱気済みの超純水の流量を3.5リットル/分、水素ガスの供給量を47Nml/分に増加して水素ガス溶解水の調製を行った。気体溶解膜モジュールより流出する水素ガス溶解水の溶存水素ガス濃度は1.0mg/リットルであり、水素ガスの溶解効率は83%であった。さらに、脱気済みの超純水の流量を5.0リットル/分、水素ガスの供給量を68Nml/分に増加して水素ガス溶解水の調製を行った。気体溶解膜モジュールより流出する水素ガス溶解水の溶存水素ガス濃度は0.7mg/リットルであり、水素ガスの溶解効率は58%であった。実施例1～2及び比較例1の結果を、第1表に示す。

【0009】

【表1】

/分、水素ガス供給量を47Nml/分に増加すると、水温を下げた実施例1と、処理圧力を上げた実施例2では、溶存水素ガス濃度1.2mg/リットルの水素ガス溶解水が得られ、水素ガス溶解効率100%が保たれているのに対して、常温、常圧で処理している比較例1では、溶存水素ガス濃度が1.0mg/リットル、水素ガス

7

溶解効率が83%に低下し、供給した水素ガスの17%が失われている。さらに、通水量を5.0リットル/分、水素ガス供給量を68Nml/分に増加すると、実施例1と実施例2では、溶存水素ガス濃度1.1mg/リットル、水素ガス溶解効率91%となるが、比較例1では、溶存水素ガス濃度が0.7mg/リットル、水素ガス溶解効率が58%まで低下する。すなわち、気体溶解膜モジュールにおいて、ガスを溶解させる水を低い温度又は高い圧力に調製することにより、常温、常圧で処理する場合に比べて、ガスの溶解速度とガス溶解効率を高め、短時間で効率的に、所望濃度のガス溶解水を製造することができる。なお、実施例1及び実施例2で得られ

8

た水素ガス溶解水は、常温、常圧に戻したのちは、常温、常圧で水素ガスを溶解する従来法で製造された同一濃度の水素ガス溶解水となんら違いがなく、ウェット洗浄の効果においても全く同じであった。

【0011】

【発明の効果】本発明方法により、特定のガスを溶解させる水の温度又は圧力を、ガスの溶解度が増加する方向に調製してガスを供給すると、ガス溶解効率が著しく向上するとともに、気体透過膜モジュールなどのガス溶解装置の単位時間あたりの処理量を増加させることができ、効率よく経済的にガス溶解水を調製することができる。

10